



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05078560 A**(43) Date of publication of application: **30.03.93**

(51) Int. Cl. **C08L 67/02**
C08K 3/00
C08K 7/04
C08L 67/02
C08L 71/02
C08L 71/02

(21) Application number: **03266380**(22) Date of filing: **18.09.91**(71) Applicant: **TOYOBO CO LTD**(72) Inventor: **YOSHIHARA NORI**
SAKAI SATOSHI(54) **FLAME-RETARDING POLYESTER RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a molding having high flame retardancy, high mechanical properties and good appearance.

CONSTITUTION: The objective flame-retarding polyester resin composition comprises 100 pts.wt. thermoplastic polyester resin, 2-30 pts.wt. red phosphor, 0.5-30 pts.wt. aliphatic polyether of a molecular weight of 200-5000 and/or aliphatic polyester or a derivative thereof, and 0-150 pts.wt. inorganic reinforcement.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-78560

(43)公開日 平成5年(1993)3月30日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P F	8933-4 J		
C 0 8 K 3/00	K J Q	7167-4 J		
7/04	K K F	7167-4 J		
C 0 8 L 67/02	L P D	8933-4 J		
71/02	L Q D	9167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-268380	(71)出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22)出願日	平成3年(1991)9月18日	(72)発明者	葭原 法 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72)発明者	坂井 智 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 難燃性ポリエステル樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部、赤りん2～30重量部、分子量200～5000の脂肪族ポリエーテルおよび／または脂肪族ポリエステルあるいはこれらの誘導体0.5～30重量部、無機強化材0～150重量部を含有することを特徴とする難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【効果】 高度の難燃性、高い機械物性および良好な外観を提供し、電気部品や自動車部品の外装や絶縁体として広く利用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部、赤りん2～30重量部、分子量200～5000の脂肪族ポリエーテルおよび／または脂肪族ポリエステルあるいはこれらの誘導体0.5～30重量部、無機強化材0～150重量部を含有することを特徴とする難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は難燃性ポリエステル樹脂組成物に関するものであり、高度の難燃性、高い機械物性および良好な外観を提供し、電気部品や自動車部品の外装や絶縁体として利用される。

【0002】

【従来の技術】従来よりポリエステル樹脂の難燃化方法としては、ハロゲン化合物とアンチモンの酸化物を配合する方法が広く知られている。しかしこのような難燃化剤を配合した場合、熱可塑性ポリエステル樹脂は熔融成形の温度が高いため分解を起こしやすく、機械的物性が低下したり、また使用時成形品の表面に折出したりすることがあり、市場より改善の要求があった。また特開昭48-4598号公報に示されているように、赤りんを添加することにより難燃化する方法も知られている。しかし、赤りんは吸湿による反応や衝撃に対する安定性が悪く、取り扱いに注意が必要であり、特開昭51-105996号公報や特公昭54-39200号公報のように熱硬化性樹脂で赤りんを被覆して使用する方法が開示されている。しかしこの方法も樹脂分が少なく被覆が完全でなく、また樹脂分が多いと分散性が悪く機械物性や成形品外観が低下するのでさらに改善の要求があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、成形時の物性低下が小さく、赤りんの耐吸湿性や耐衝撃性を高め、機械物性と外観の良い成形品を提供し得る難燃性ポリエステル樹脂組成物を開発することを課題としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために種々研究の結果、ポリエステル樹脂に赤りんと低分子量の脂肪族ポリエーテルおよび／または脂肪族ポリエステル樹脂を配合することにより機械物性と成形品外観のいずれも優れた樹脂組成物が得られることを見出し本発明を完成するに至った。即ち本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部、赤りん2～30重量部、分子量200～5000の脂肪族ポリエーテルおよび／または脂肪族ポリエステルあるいはこれらの誘導体0.5～30重量部、無機強化材0～150重量部を含有することを特徴とする難燃性ポリエステル樹脂組成物である。好ましくは、赤りんを熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエチレン共重

体の1種以上の樹脂の20～50重量%樹脂マスターとして配合した上記組成物である。

【0005】本発明において使用される熱可塑性ポリエステル樹脂は、酸成分としてテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタリン1,4また2,6ジカルボン酸、アジピン酸などから選ばれた1種以上と、グリコール成分としてエチレングリコール、ブチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等から選ばれた1種以上からなる熱可塑性ポリエステル樹脂または熱可塑性共重合ポリエステル樹脂である。好ましくは、80モル%以上のエチレンテレフタレートまたはブチレンテレフタレート繰り返し単位からなる熱可塑性ポリエステル樹脂またはこれらの組み合わせが使用される。また本発明に使用される熱可塑性ポリエステル樹脂は、フェノール/テトラクロロエタン混合溶媒(6/4重量比)による30℃で測定して求めた極限粘度数は、0.4以上であり、0.5以上が好ましい。

【0006】また本発明においては、赤りんを熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、2～30重量部配合される。2重量部未満では難燃性が不十分であり、30重量部を越えると物性が低下するので好ましくない。赤りんは取り扱いの点から、樹脂による被覆やマスター化して配合するのが好ましく、本発明においては20～50重量%含有する樹脂マスターとして好ましく使用される。赤りんが20重量%未満では、樹脂の相溶性に問題があり、物性や成形品の外観が悪く、また50重量%を越えるとマスターの表面に赤りんが浮き出してくるため吸湿反応や衝撃により発火し、貯蔵や取り扱いにおいて不安定である。なおベース樹脂としては、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド等の結晶性熱可塑性樹脂、ポリスチレン、アクリルニトリル・スチレン共重合体等の非結晶性熱可塑性樹脂、フェノール、エポキシ、ポリエステル等の熱硬化性樹脂が使用されるが本発明においては、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリオレフィン系、ポリオレフィン系共重合体が特に好ましい。具体的には、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン・エチルアクリレート共重合体が特に望ましい。

【0007】次に本発明において、分子量が200～5000の脂肪族ポリエーテルおよび／または脂肪族ポリエステル樹脂またはこれらの誘導体が配合されるが、脂肪族ポリエーテルとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール共重合体、脂肪族ポリエステルとしてはポリラクトン、ポリエチレナジベート、ポリブチレナジベート、ポリブチレンセバケートなどが挙げられる。なおこれら脂肪族ポ

リエーテルや脂肪族ポリエステル、少なくとも片末端がメチルエーテル、エチルエーテル等のアルキルエーテル、安息香酸などの芳香族カルボン酸エステルや酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリン酸、ステアリン酸などの脂肪族カルボン酸エステル、グリシジルエーテル化したものが例示され、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジベンゾエート、ポリラクトンジグリシジルエーテル、ポリラクトンジベンゾエート、ポリブチレンアジペートジグリシジルエーテルが特に好ましい。なお前記脂肪族ポリエーテルまたは脂肪族ポリエステルの分子量が200未満では成形時ガスが発生したり物性が低下して好ましくない。また5000を超えると溶融粘度が高いため、目的のひとつである赤りんの樹脂マスターを被覆することがむづかしく、また成形品の外観が改良されないため好ましくない。

【0008】本発明組成物において、前記脂肪族ポリエーテルおよび/または脂肪族ポリエステルが熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して0.5〜30重量部配合される。0.5重量部未満では、赤りんマスターを液状物で被覆し、湿分を有する空気と遮断したり局所的な衝撃を防止して、溶融混練工程を改善する効果やポリエステル樹脂の流れ性や結晶性を改善して機械物性や成形品の外観を改良する効果が小さい。また30重量部を超えると耐熱性が低下するので応用面から好ましくない。

【0009】本発明において場合により配合される無機強化材としては、ガラス繊維、炭素繊維等の繊維強化材やチタン酸カリやセッコウ繊維のようなウイスキー、タルク、クレイ、ワラストナイト、モンモリナイト、マイカ、ベントナイト、炭酸カルシウム等の粉末状強化材が挙げられる。ガラス繊維やタルクやワラストナイトが好ましく、また2種以上組み合わせ使用されることも多い。無機強化材の配合量は、寸法精度や耐熱性や強度剛性に関する要求性能により選択されるが、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して150重量部を超えると成形性が低下して成形品の外観が悪くなり好ましくない。

【0010】本発明組成物を得る方法としては、特に制限されるものではなく、任意の方法で行われる。例えば、全成分を予備混合した後、押出機やニーダ中で混練する方法や、予め任意の数成分を押出機やニーダ中で混練配合して得たベレットに、更に他の成分を混練配合する方法等が挙げられるが、本発明においては、赤りんを、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリオレフィン、ポリエチレン共重合体から選ばれた1種以上の樹脂に20〜50重量%配合した樹脂マスターを予め作成しておく方が好ましい。

【0011】本発明組成物は、目的や用途に応じてさらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、離型剤、着色剤などの添加剤を配合することが好ましい。また本発明の組成物は、特殊な成形法や成形条件は必要でなく、通常の熱可塑性ポリエステルの成形条件によって成形することが出来、各種成形品の他、管状物、容器、板状で利用される。

【0012】

【作用】脂肪族ポリエーテルや脂肪族ポリエステル配合による機械的物性外観が改善される理由はまだ明確でないが、混練中可塑化効果による樹脂温度上昇を防止するののひとつの理由と推定される。

【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。なお実施例中の部および%は、重量基準であり、各物性値は以下の方法により測定した。

(1) 難燃性の評価：UL94に示された垂直燃焼テスト試験法により、合否判定をし、難燃性の高い順にV-0、V-1、V-2、HBとした。

(2) 耐熱性：127×12.7×1.6mmの成形品を金型温度100℃で成形し、ASTM D-648に準じ4.6Kg/cm²の荷重下での熱変形温度により評価した。

(3) 成形品外観：ASTM D-2457に準じ、金型温度100℃にて成形した平板について、60度入射角法で表面光沢度を測定して評価した。

(4) 曲げ強さ：ASTM D-790に準じ測定した。

【0014】実施例1〜14、比較例1〜6

ポリエチレンテレフタレート樹脂(PET)、ポリブチレンテレフタレート樹脂(PBT)、赤りんの30%PETマスター、赤りんの30%PBTマスター、赤りんの30%ポリカブラミドマスター、赤りんの30%ポリプロピレンマスター、フェノール樹脂被覆赤りん(80%)、ポリエチレングリコールジベンゾエート(分子量600、2000)、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(分子量600)、ポリラクトンジグリシジルエーテル(分子量600)、タルク、ガラス繊維、モンタン酸エステルを、表1、表2に示す割合で予備混合した後、2軸押出機のホッパーに投入し、シリンダー温度265℃で溶融混練してコンパウンドチップを得た。このコンパウンドチップを140℃で4時間乾燥した後、シリンダー温度265℃に調節した射出成形機によりテストピースを成形し、評価した。その結果を表1に併せて示した。

【表1】

	比較例						実施例			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
PET	100	100	100	100			100	100	100	100
PBT					100	100				
P-PETマスター			25		25		25			
P-PBTマスター								25		
P-PAマスター									25	
P-PPマスター										25
P-フェノール被覆				10		10				
PEGバンエート (600)		5					5	5	5	5
PEGバンエート (20000)										
PEGグリシジルエーテル										
ポリラクトングリシジルエーテル										
タルク	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ガラス繊維	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
モンタン酸エステル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
難燃性 厚さ 3.2mm	▲ HB	▲ HB	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	1.6mm ▲ HB	▲ HB	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	0.8mm ▲ HB	▲ HB	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
熱変形温度 °C	▲ 105	170	▲ 125	▲ 102	▲ 140	▲ 130	170	195	155	153
光沢度	▲ 30	65	68	▲ 28	73	78	63	70	61	62
曲げ強さ kg/cm ²	2100	2050	▲ 1470	▲ 1425	▲ 1390	▲ 1360	1760	1810	1680	1660

	実 施 例									
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PET	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
PBT										100
P-PETマスター										25
P-PBTマスター		10	40	25	25	25	25	25	25	
P-PAマスター										
P-PPマスター										
P-フェノール被覆	10									
PEGベンゼート (600)	5	5	5				2	10	5	5
PEGベンゼート (20000)				5						
PEGグリシジルエーテル					5					
ポリラクトングリシジルエーテル						5				
タルク	3	3	3	3	3	3	3	3	20	3
ガラス繊維	30	30	30	30	30	30	30	30	20	30
モンタン酸エステル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
難燃性 厚さ 3.2mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	1.6mm	V-0	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	0.8mm	V-2	V-2	V-0	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
熱変形温度 °C	160	170	215	190	193	188	176	220	165	180
光沢度	65	67	80	68	74	73	67	81	77	79
曲げ強さ kg/cm ²	1690	1940	1730	1800	1830	1810	1820	1710	1660	1790

表1 および2に示された結果から明らかなように、本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は、難燃性および曲げ強さおよび成形性外観において優れていることが判る。

【0016】

【発明の効果】以上述べた通り、本発明は、ポリエステル樹脂に赤りんと脂肪族ポリエーテルまたは脂肪族ポリエステル系樹脂を配合することによって難燃性、機械的

物性と成形品外観を改善したものであり、本発明を採用することにより難燃性、機械的物性および成形品外観のいずれにおいても優れたポリエステル樹脂組成物が得られ、家庭電化製品のハウジング、コイルボビンやリレーなど電気部品の絶縁体、デストリビュータのキャップや自動車の吸気や排気部品のハウジング等の自動車の部品用の成形材料として非常に有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.³

C 0 8 L 71/02

識別記号

L Q E

庁内整理番号

9167-4J

F I

技術表示箇所